

# Estudo teórico de catalisadores metálicos para redução de CO<sub>2</sub> e formação de CO

**Palavras-Chave:** Complexos de Rutênio, Design de ligantes, Redução de CO<sub>2</sub>

**Autores(as):**

**Giovana Vitiello Teixeira, IQ-UNICAMP**

**Dr. Maurício Portioli Franco, IQ-UNICAMP**

**Prof. Dr. André Luiz Barboza Formiga (orientador), IQ-UNICAMP**

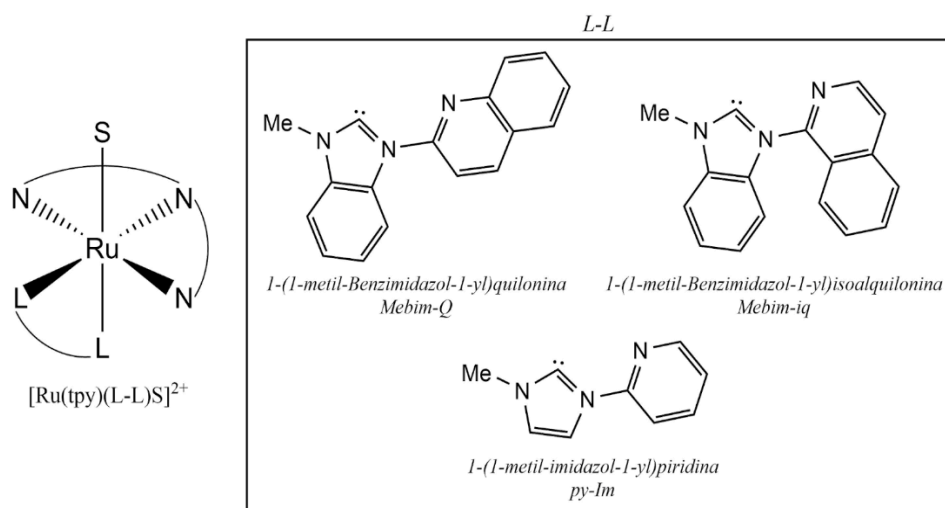
---

## INTRODUÇÃO:

O aumento das emissões de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) devido às atividades humanas representa um grave problema ambiental, intensificando o efeito estufa e contribuindo para a destruição da camada de ozônio.[1] Para enfrentar esse desafio, surgem iniciativas para desenvolver alternativas sustentáveis, como a conversão do CO<sub>2</sub> em compostos de maior valor agregado, como monóxido de carbono, por meio de processos de redução.[2] No entanto, a estabilidade molecular do CO<sub>2</sub> apresenta um obstáculo significativo, exigindo potenciais elevados para a redução eletroquímica. A eletrocatalise surge como uma abordagem promissora para reduzir esses potenciais, facilitando a reação catalítica comparada às reações não catalisadas.

Estudos recentes de Meyer e colaboradores propuseram um ciclo catalítico composto de 5 etapas para a reação de redução de CO<sub>2</sub> (RRCO<sub>2</sub>) empregando um composto de rutênio(II) com fórmula molecular [RuII(tpy)(Me-Bim)(S)]<sup>2+</sup> atuando como pré-catalisador, onde tpy é o ligante tridentado terpiridina, Me-Bim é o ligante bidentado 1-Metil-2-(2-piridil)-benzimidazol e S é o solvente Acetonitrila (AcCN). Nesse ciclo, a primeira etapa consiste na dissociação do solvente usado. Logo após apresenta duas reduções de um elétron que se aloca nos ligantes tpy e Me-Bim. A próxima etapa se trata da formação de carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) no meio e o complexo passa a ter um CO ligado ao metal. A última etapa por fim é a saída do CO do centro de coordenação e entrada do solvente para restituir o complexo inicial.[3]

Devido a presença de diversos outros compostos na literatura, é esperado que pequenas alterações nos ligantes causem alterações na cinética da RRCO<sub>2</sub>. Ao longo desse projeto foram estudadas as estruturas presentes na Figura 1, escolhidas através de resultados de estudos preliminares conduzidos anteriormente no grupo, com o objetivo de identificar como as alterações impactam na reação e entender o fundamento dessas alterações também.



**Figura 1.** Representação do complexo estudado e das alterações no ligante bidentado

Os ligantes foram estudados apenas nas etapas pré-catalíticas do ciclo mencionado. O ligante py-lm foi estudado nas configurações cis e trans tomando como referencial o anel de cinco membros estando cis ou trans ao solvente, no caso, a acetonitrila. Já os demais foram estudados considerando o anel de cinco membros cis à acetonitrila.

## METODOLOGIA:

Os cálculos foram realizados pela Teoria do Funcional de Densidade (DFT) e foram executados com o nível de teoria empregada em estudos preliminares que são o TPSSh/def2-svp [4,5] e o pseudopotencial associado à esta função de base, efeito de dispersão D3BJ[6] e de solvatação implícita CPCM[7] usando a acetonitrila como solvente também foram incluídos e o pacote de química quântica utilizado foi o programa livre ORCA 5.0.3[8].

Os principais cálculos foram a otimização dos intermediários e estados de transição para obter informação da termodinâmica e cinética das etapas do ciclo catalítico através das energias de cada ponto da reação. Também foram calculadas algumas propriedades químicas relevantes para a eletrocatalise e o ciclo catalítico, como o potencial de redução através da equação de Nerst.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO:

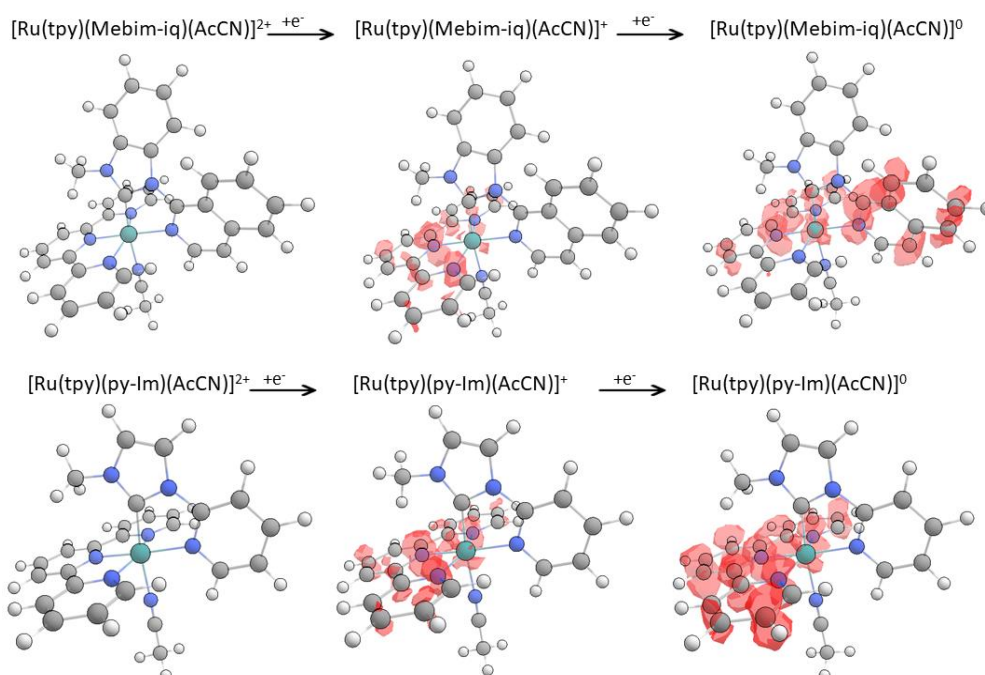
### Potenciais de Redução

Através dos valores encontrados, nota-se que a redução do complexo tem o estado tripleto favorável ao estado de singleto devido ao menor potencial da segunda redução encontrado para estado tripleto. Além disso, os dados também indicam que a alteração do ligante pela adição dos anéis benzênicos tanto no NHC quanto na piridina diminui em aproximadamente 200 mV para a segunda redução em ambos os estados (singleto e tripleto).

**Tabela 1.** Potenciais de Redução em Volts (V) para os ligantes determinados calculados com TPSSH/def2-svp, com correções de dispersão D3BJ e acetonitrila como solvente implícito.

Ligante	py-Im		Mebim-iq	Mebim-Q
isômero	cis	trans		
$^2E_1$	-1,08	-1,13	-1,05	-1,04
$^3E_2$	-1,81	-1,83	-1,67	-1,65
$^1E_2$	-2,03	-2,11	-1,86	-1,95

Tais diferenças podem ser explicadas pelo fato de que, no ligante py-Im, as duas reduções se localizam no ligante tridentado tpy, já nos ligantes Mebim-iq e Mebim-Q, a segunda redução se localiza no ligante bidentado, conforme apresentado na Figura 4. Essa diferença na entrada do elétron da segunda redução se dá pela estabilização dos orbitais moleculares do ligante bidentado pela presença de um sistema conjugado maior.



**Figura 4.** Representação gráfica da densidade de spin das em cada redução para os complexos com os ligantes py-Im e Mebim-iq

### Dissociação do solvente e Associação de CO<sub>2</sub>

Depois das duas reduções, o complexo passa pela dissociação do solvente, formando um complexo pentacoordenado, no qual acontece a associação do CO<sub>2</sub>. As energias de dissociação da acetonitrila ( $\Delta G_D$ ) foram calculadas para todos os ligantes considerando que a dissociação acontece apenas após a segunda redução e todos os complexos se encontram no estado tripleto. Além disso também foram encontradas as barreiras de dissociação ( $\Delta G_D^\ddagger$ ) através do cálculo do estado de transição. Os dados encontrados se apresentam na tabela 2.

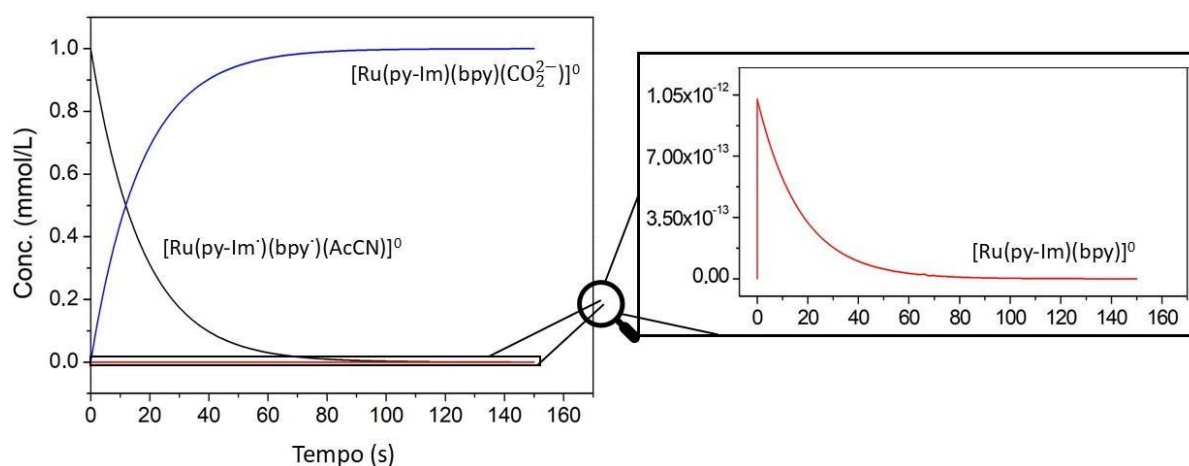
**Tabela 2.** Energias de dissociação ( $\Delta G_D$ ) e barreiras de dissociação ( $\Delta G_D^\ddagger$ ) da acetonitrila, em kcal/mol, para os complexos com os determinados ligantes.

Ligante	py-lm		Mebim-iq	Mebim-Q
	cis	trans		
$\Delta G_D$	-0,51	-0,09	7,00	2,83
$\Delta G_D^\ddagger$	15,3	8,4	*	*

\* Dados não obtidos até o momento

Os dados de dissociação indicam que o  $\Delta G_D$  do ligante py-lm foram consideravelmente menores do que nos ligantes contendo o fragmento Mebim, sendo que dentre eles, o ligante iq apresentou a maior energia de dissociação. Uma possível razão para tamanha diferença está justamente na diferença da entrada do elétron na segunda redução em cada ligante, além do aumento do sistema conjugado nos ligantes Mebim e maior impedimento estérico no caso do iq. É difícil tirar mais informações sobre a cinética da reação uma vez que os cálculos para identificar a barreira foram insuficientes.

O complexo pentacoordenado existe no sistema em baixíssimas concentrações, conforme notado pelos ensaios de microcinética, conduzidos no grupo para um outro complexo (Figura 2), porém o resultado pode ser extrapolado para os ligantes estudados nesse projeto por apresentarem uma reatividade muito similar. Essa baixa concentração torna difícil a detecção e identificação experimental dessa espécie durante a catálise.



**Figura 2.** Simulação da cinética de reação do complexo  $[Ru(tpy)(bpy)(AcCN)]$ , que se assemelha muito às variações de ligantes, sofrendo alterações apenas na velocidade da reação.

A próxima etapa do ciclo é a associação do  $CO_2$ . Esta etapa pode levar a dois produtos disintos, os isômeros cis ou trans das espécies do complexo com o  $CO_2$  coordenado no sítio onde outrora estava a acetonitrila. A proporção dos isômeros é altamente influenciada pela geometria do complexo pentacoordenado, que pode ser avaliada de acordo com o parâmetro de distorção  $\tau_5$ , e por impedimentos estéricos de acordo com a geometria dos ligantes.

Assim como a dissociação, na etapa da associação foram calculadas as energias de associação ( $\Delta G_A$ ) e a barreira de ativação da reação ( $\Delta G_A^\ddagger$ ) através do cálculo do estado de transição, conforme apresentado na Tabela 3.

**Tabela 3.** Energias de associação ( $\Delta G_A$ ) e barreiras de associação ( $\Delta G_A^\ddagger$ ) do  $\text{CO}_2$ , em kcal/mol, para os complexos com os determinados ligantes.

Ligante	py-lm		Mebim-iq	Mebim-Q
	cis	trans		
$\Delta G_A$	-5,2	-5,0	-11,74	-4,73
$\Delta G_A^\ddagger$	9,3	4,4	-3,2	-0,1

Os dados apresentados na Tabela 3 indicam que todas as energias de associação são negativas, mostrando que essa é a associação do  $\text{CO}_2$  é muito vantajoso energeticamente, ou seja, a cinética deve ditar o acontecimento ou não da reação. Complexos contendo o ligante py-lm apresentaram  $\Delta G_A^\ddagger > 0$ , porém baixas o suficiente para que a ligação se forme, já os complexos com ligantes do tipo Mebim apresentaram barreiras de ativação negativas, ou seja, a etapa limitante para esses complexos provavelmente foi a dissociação do solvente.

## CONCLUSÕES:

Os estudos durante a pesquisa foram suficientes para identificar mudanças na reatividade dos diferentes ligantes e identificar alguns dos motivos dessas diferenças. É possível destacar a diferença no sistema de conjugação, diferença no local de entrada dos elétrons nas reduções e também a existência do complexo pentacoordenado, indicando que as etapas de dissociação e associação não acontecem simultaneamente.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Yoro, Kelvin O., and Michael O. Daramola. *Advances in carbon capture*. Woodhead Publishing, 2020. 3-28.
- [2] Yang, H.; Zhang, C.; Gao, P.; Wang, H.; Li, X.; Zhong, L.; Wei, W.; Sun, Y. *Catal. Sci. Technol.* 2017, 7, 4580–4598.
- [3] Chen, Z.; Concepcion, J. J.; Brennaman, M. K.; Kang, P.; Norris, M. R.; Hoertz, P. G.; Meyer, T. J. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 2012, 109, 15606–15611.
- [4] BOESE, A. Daniel; HANDY, Nicholas C. *The Journal of chemical physics*, v. 116, n. 22, p. 9559-9569, 2002.
- [5] Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005,7, 3297-3305
- [6] Grimme, S., Ehrlich, S. and Goerigk, L. (2011). *J. Comput. Chem.*, 32: 1456-1465.
- [7] Barone, V.; Cossi, M.; *J. Phys. Chem. A* 1998, 102, 11, 1995–2001
- [8] Neese, F. Software update: The ORCA program system—Version 5.0. *WIREs Comput Mol Sci.* 2022; 12:e1606.